



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 53 573 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**F 01 N 3/20**  
B 01 D 53/94  
B 01 D 53/88  
B 01 D 53/02

⑲ Aktenzeichen: 197 53 573.9  
⑳ Anmeldetag: 3. 12. 97  
㉑ Offenlegungstag: 10. 6. 99

DE 197 53 573 A 1

⑦① Anmelder:  
Bayerische Motoren Werke AG, 80809 München,  
DE

⑦② Erfinder:  
Detterbeck, Stefan, 80799 München, DE; Müller,  
Peter, 80799 München, DE; Preis, Michael, 86343  
Königsbrunn, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

EP 06 25 633 A1  
EP 05 82 917 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Abgasreinigungsanlage

⑤⑦ Eine Abgasreinigungsanlage für einen magerbetriebe-  
nen Otto-Motor mit einem NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator  
weist zwischen dem Motor und dem NO<sub>x</sub>-Speicher-Kata-  
lysator einen Schwefelspeicher auf, welcher den Schwefel  
im mageren Abgas sorbiert und ihn bei heißem, fettem  
Abgas freigibt.

DE 197 53 573 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Abgasreinigungsanlage für einen bei niedriger und mittlerer Last magerbetrie- benen Otto-Motor mit einem  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysator.

Zur Reinigung der Abgase eines Kraftfahrzeuges von Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), Kohlenwasserstoff ( $\text{HC}$ ) und Stick- oxiden ( $\text{NO}_x$ ) werden vor allem geregelte Dreibege-Kataly- satoren verwendet, bei denen mit einer Lambda-Sonde und einem Regler die Gemischbildung des Einspritzsystems so 10 eingestellt wird, daß die Zusammensetzung des Abgases eine optimale, simultane Konvertierung von  $\text{CO}$ ,  $\text{HC}$  und  $\text{NO}_x$  am günstigsten Betriebspunkt des Katalysators ermög- licht. Ein solcher Katalysator weist beispielsweise einen Träger aus Keramik oder Metall mit einer Aluminiumoxid- 15 beschichtung auf, die mit Edelmetallen, wie Platin, Palladium und Rhodium imprägniert ist. Der optimale Betriebs- punkt eines solchen Dreibege-Katalysators hinsichtlich der maximalen Umsetzung der Abgasbestandteile  $\text{HC}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{NO}_x$  liegt beim stöchiometrischen Luft-Kraftstoffverhältnis ( $\lambda = 1$ ). Will man den Verbrennungsmotor zum Zwecke niedriger Kraftstoffverbrauchs mager betreiben ( $\lambda > 1$ ), 20 d. h. daher keine optimale Umsetzung der schädlichen Abgasbe- standteile mehr möglich.

Für die Abgasreinigung von mager betriebenen Ottomo- toren sind deshalb spezielle  $\text{NO}_x$ -Katalysatoren, u. a. soge- nannte  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysatoren entwickelt worden. Die  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysatoren weisen auf einem Träger aus 25 Keramik oder Metall eine Aluminiumoxidbeschichtung auf- weisen, die einerseits Metalle, wie Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerd-Metalle, die  $\text{NO}_x$  adsorbieren, und andererseits Edelmetalle, wie Platin, enthält, d. h. sauer- stoffreicher Abgas wird  $\text{NO}_x$  z. B. durch das Erdalkalimet- all adsorbiert, während  $\text{CO}$  und  $\text{HC}$  z. B. durch das Platin zu Kohlenoxid und Wasser katalytisch oxidiert werden. Durch intermittierenden kurzfristigen fetten Betrieb des sonst magerbetrie- benen Otto-Motors wird das am Katalysa- 30 tor adsorbierte  $\text{NO}_x$  durch die reduzierenden Gase, wie  $\text{CO}$ , zu Stickstoff reduziert und der Katalysator damit regeneriert (vgl. EP 0 645 173 B1; EP 0 657 204 A1).

Es ist bekannt, daß Schwefeloxide, die durch den im Kraftstoff enthaltenen Schwefel gebildet werden, zu einer Deaktivierung des Katalysators führen, und zwar insbeson- dere auch des  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysators. Diese sogenannte Sulfatisierung führt beim  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysator zu ei- 35 ner beträchtlichen Herabsetzung von dessen  $\text{NO}_x$ -Speicher- Kapazität. Die Sulfatisierung des Katalysators läßt sich durch Beuschlagung des Katalysators mit heißem, fettem Abgas unter Bildung von Schwefelwasserstoff rückgängig machen (vgl. EP 0 645 173 B1). Diese fetten, heißen Be- triebszustände haben allerdings einen erhöhten Kraftstoff- verbrauch zur Folge. Außerdem werden sie je nach Be- tribsprofil eines Fahrzeuges unter Umständen auch gar nicht angefahren, beispielsweise im Stadtverkehr, bei dem das Abgas nicht die erforderliche Temperatur erreicht. Sie müs- 40 sen dann speziell generiert werden, z. B. durch Zündwinkel- oder Lambda-Eingriffe.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Problem der Sulfatisierung und der dann notwendigen Desulfatisie- rung von Katalysatoren, insbesondere von  $\text{NO}_x$ -Speicher- Katalysatoren, zu lösen.

Dies wird erfindungsgemäß mit der im Anspruch 1 ge- kennzeichneten Abgasreinigungsanlage erreicht. In den Un- teransprüchen sind vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfin- dung wiedergegeben.

Erfindungsgemäß werden die Sorption des Schwefels, der in dem mageren Abgas als Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) und Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) enthalten ist, und die Sorption des

$\text{NO}_x$  örtlich voneinander getrennt. Das heißt, dem  $\text{NO}_x$ - Speicher-Katalysator ist ein Schwefelspeicher vorge- schaltet, der eine Sorptionsschicht enthält, welche die Schwe- feloxide ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) in mageren Abgas sorbiert. Dadurch 5 wird zugleich eine Verringerung des Kraftstoffverbrauchs von magerbetrie- benen Ottomotoren im Kurzzeitbetrieb und eine Verlängerung der Katalysatorstandzeit erreicht.

Der Schwefelspeicher kann dazu entsprechend einem  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysator aufgebaut sein. Das heißt, er kann auf einem Träger aus Metall oder Keramik, z. B. Cor- dierit, eine Metalloxydbeschichtung aufweisen, beispiels- weise Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Siliciumoxid ( $\text{SiO}_2$ ), Zir- konoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) und/oder Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ), wobei die Me- talloxydbeschichtung als Sorptionsmittel für das Schwefel- 10 oxid ( $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ ) z. B. ein Alkali-, Erdalkali- oder Seltenerd- Metall enthält, beispielsweise als Oxid oder Salz.

Die Sorptionstemperatur eines solchen Sorptionsmittels für Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ ) liegt im allgemeinen im Tem- peraturbereich bis ca.  $600^\circ\text{C}$ , insbesondere bis ca.  $500^\circ\text{C}$ , d. h. bis zu dieser Temperatur wird, speziell bei sauerstoff- reicher Atmosphäre das Schwefeldioxid nahezu quantitativ 15 adsorbiert.

Die aus dem Motor austretenden mageren Abgase ( $\lambda > 1$ ) weisen bei geringer und mittlerer Last eine Temperatur von weniger als  $600^\circ\text{C}$  auf. Unter stöchiometrischen Bedingun- gen und hoher Last können Abgastemperaturen bis  $900^\circ\text{C}$  und mehr auftreten.

Wenn der Schwefelspeicher in dem Abgasstrang daher an einer Stelle möglichst kurz nach dem Verbrennungsmotor eingebaut wird, weist er bei geringer und mittlerer Last da- mit die zur Sorption des Schwefeldioxids optimale Tempera- 20 tur auf.

Andererseits erreicht er dann, wenn der Motor unter ho- her Last läuft, eine Temperatur von über  $600^\circ\text{C}$ , also eine Temperatur, bei der das Schwefeldioxid desorbiert wird. Durch die bei hoher Last vorliegenden im stöchiometrischen oder (aus Kai-Schutzgründen) fetten Abgas reduzierenden Gase ( $\text{CO}$  und  $\text{HC}$ ) wird das Schwefeldioxid damit zu Schwe- felwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) reduziert, was zur Desulfatisierung, 25 also Regenerierung des Schwefelspeichers führt.

Damit ist bei niedriger und mittlerer Last, aber auch bei hoher Last sichergestellt, daß kein  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  den  $\text{NO}_x$ -Spei- cher-Katalysator belastet. Zudem wird bei hoher Last und entsprechend fettem Abgas eine Regenerierung des Schwe- felspeichers sichergestellt, wobei der gebildete Schwefel- wasserstoff den  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysator ohne Beein- 30 trächtigung passiert.

Eine Temperatur des Schwefelspeichers oberhalb der Sorptionstemperatur für  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  und ein fettes Abgas läßt sich im übrigen außer durch eine hohe Last auch in anderer Weise erreichen, z. B. durch entsprechende Zündwinkel- und Gemisch-Eingriffe. Grundsätzlich wäre auch eine elek- trische Beheizung des Schwefelabsorbers vorstellbar.

Der  $\text{NO}_x$ -Gehalt des Abgases ist wesentlich größer als der Gehalt an Schwefeloxiden. Demgemäß muß verhin- 35 cerniert werden, daß der Schwefelspeicher mit  $\text{NO}_x$  beladen wird, so daß er nicht mehr zur Sorption der Schwefeloxide zur Verfü- gung steht.

In dem Abgas liegt  $\text{NO}_x$  in erster Linie als Stickstoffmon- oxid ( $\text{NO}$ ) vor. Wie festgestellt werden konnte, wird  $\text{NO}$  von dem erwähnten Sorptionsmittel jedoch wesentlich schlech- ter sorbiert als  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ .

Lediglich Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) weist eine mit  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  vergleichbare Affinität zu diesem Sorptionsmittel auf.  $\text{NO}_2$  40 wird im Abgas in größeren Mengen jedoch erst durch kataly- tische Oxidation aus  $\text{NO}$  gebildet, und zwar im  $\text{NO}_x$ -Spei- cher-Katalysator durch die Oxidationskatalysatorkompo- nente, also z. B. Platin.

Dementsprechend ist erfindungsgemäß das Sorptionsmittel des Schwefelspeichers vorzugsweise derart ausgebildet, daß es keinen Katalysator zur Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> enthält, also z. B. kein Platin oder einen anderen Edelmetallkatalysator. Damit passiert das NO den Schwefelspeicher, ohne von ihm sorbiert zu werden.

Während der Schwefelspeicher nahe am Motor angeordnet ist, befindet sich der NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator im Abgasstrang, wie üblich, an einer Stelle, an der er die optimalen Temperaturbedingungen besitzt, die zwischen 200 und 500°C liegen. Bei dieser Temperatur wird das NO<sub>x</sub> im NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator einerseits praktisch quantitativ adsorbiert, andererseits das CO und HC im Abgas weitergehend zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Bei warmgelaufenem Motor sollte die Temperatur des NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysators um mindestens 50°C, vorzugsweise mindestens 100°C unter der des Schwefelspeichers liegen.

Die Regenerierung des NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysators erfolgt ebenfalls, wie üblich, mit fettem Abgas, beispielsweise während der Regenerierung des Schwefelspeichers. Durch das heiße fette Abgas erfolgt also einerseits eine Reduktion des Schwefels im Schwefelspeicher zu Schwefelwasserstoff, andererseits die Reduktion von NO<sub>x</sub> im NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator zu Stickstoff, und zwar jeweils unter optimalen Bedingungen.

Der Zeitpunkt zum Betrieb des Motors so, daß kurzzeitig heiße, fette Abgas entstehen zur Regenerierung des Schwefelspeichers, kann rechnerisch über das Lastprofil des Motors ermittelt werden. Das heißt, wenn sich anhand des Lastprofils ergibt, daß die Sorptionskapazität des Schwefelspeichers für Schwefeloxid (SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>) und/oder die Absorptionskapazität des NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysators für NO<sub>x</sub> erschöpft ist, also der Sättigungszustand erreicht ist, erfolgt eine kurzzeitige Steuerung des Motors so, daß kurzzeitig heiße, fette Abgase entstehen, um durch die heißen fetten Abgase eine Regeneration des Schwefelspeichers und des NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysators durchzuführen.

Mit der erfindungsgemäßen Abgasreinigungsanlage wird eine Sorption des Schwefels am NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator sicher verhindert. Damit können die hohen NO<sub>x</sub>-Konvertierungsraten eines solchen Katalysators über lange Zeit stabil gehalten werden. Dadurch wird eine Serieneinführung von NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysatoren und damit von magerbetriebenen Otto-Motoren erleichtert.

lysatoren zur Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid enthält.

6. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher an einer Stelle zwischen Motor und Katalysator angeordnet ist, an der er bei hoher Last eine Temperatur von mehr als 600°C aufweist.

7. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher an einer Stelle zwischen Motor und Katalysator angeordnet ist, an der er bei niedriger oder mittlerer Last eine Temperatur von höchstens 600°C aufweist.

8. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator in einem solchen Abstand vom Schwefelspeicher angeordnet ist, daß die Temperatur des NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysators um wenigstens 50°C unter der des Schwefelspeichers liegt.

9. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Steuerung des Motors auf heißes, fettes Abgas bei schwefelgesättigtem Schwefelspeicher.

10. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 9, gekennzeichnet dadurch, daß der Sättigungszustand des Schwefelspeichers rechnerisch in Abhängigkeit vom Betriebspunktprofil des Motors und von charakteristischen Daten des Schwefelspeichers ermittelt wird.

11. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Motor und Schwefelspeicher eine Einrichtung zur Reduktion von NO<sub>2</sub> zu NO angeordnet ist.

#### Patentansprüche

1. Abgasreinigungsanlage für einen bei niedriger und mittlerer Last magerbetriebenen Otto-Motor mit einem NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen Motor und NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator ein Schwefelspeicher angeordnet ist, der den Schwefel im mageren Abgas und bei Sorptionstemperatur sorbiert und ihn bei einer Temperatur oberhalb der Sorptionstemperatur und fettem Abgas freigibt.

2. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher den Schwefel bei hoher Last freigibt.

3. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher derart ausgebildet ist, daß er das NO<sub>x</sub> im Abgas nicht sorbiert.

4. Abgasreinigungsanlage nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher als Sorptionsmittel ein Alkali-, Erdalkali- und/oder Seltenerd-Metall enthält.

5. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefelspeicher keine Kata-

- Learseite -